

(2)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-174993

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

C08L 33/06

G03F 7/004

G03F 7/027

(21)Application number : 11-356969

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 16.12.1999

(72)Inventor : YOKOYAMA YOSHIYUKI  
HATTORI KOJI

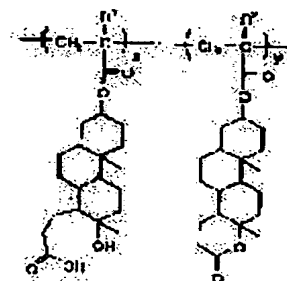
## (54) RADIATION SENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type radiation sensitive composition having such a chemical structure as to ensure transparency in the far ultraviolet light region and high dry etching resistance and capable of forming a minute pattern by development with an aqueous alkali developing solution without causing swelling.

SOLUTION: The radiation sensitive composition contains a polymer having repeating units of formula 1 (where R1 and R2 are each H or methyl; (x) and (y) are each an arbitrary number satisfying  $x+y=1$ ,  $0 < x \leq 1$  and  $0 \leq y < 1$ ; and the weight average molecular weight of the polymer is 1,000-500,000) and an acid forming agent.

化学式(1)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-174993

(P2001-174993A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038	5 0 5 2 H 0 2 5
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-356969

(22) 出願日 平成11年12月16日 (1999. 12. 16)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 横山 義之

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 服部 孝司

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線組成物およびバタン形成方法

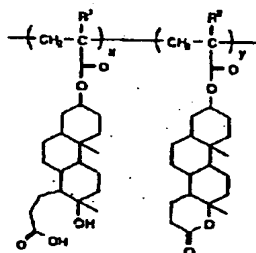
(57) 【要約】

【課題】 遠紫外光領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ち、水性アルカリ現像液で膨潤することなく微細バタンを現像できるネガ型感放射線組成物を提供する。

【解決手段】 化学式 (1) で示される繰り返し単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有する (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ  $x+y=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$  を満たす任意の数、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000である)。

【化1】

化学式 (1)

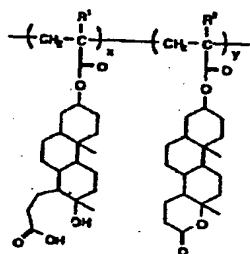


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも化学式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線組成物。

## 【化1】

化学式(1)

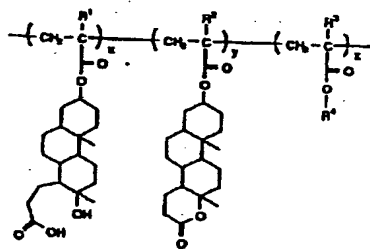


ただし、上記化学式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基であり、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ $x+y=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ を満たす任意の数であり、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000とする。

【請求項2】 請求項1に記載の感放射線組成物において、上記重合体が、化学式(2)で示される重合体であることを特徴とする感放射線組成物。

## 【化2】

化学式(2)



ただし、上記化学式(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子またはメチル基、 $R^4$ は少なくとも共役した不飽和結合を持たない脂環族構造であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z < 1$ を満たす任意の数であり、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000とする。

【請求項3】 請求項1または2に記載の感放射線組成物において、上記重合体に対して上記酸発生剤を0.1重量部から50重量部用いることを特徴とする感放射線組成物。

【請求項4】 所定の基板上に請求項1から3のいずれか記載の感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、前記塗膜に所定パターン状に活性放射線を照射する工程、前記活性放射線の照射後に基板を加熱する工程、前記基板の加熱後に上記塗膜をアルカリ水溶液からなる現像液にさらして、活性放射線の未照射部を除去する工程からなることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 請求項4に記載のパターン形成方法において、上記活性放射線に波長250nm以下の遠紫外光を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 請求項4または5に記載のパターン形成方法において、上記活性放射線にArFエキシマレーザ光を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 請求項4から6のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記所定のパターンの活性化学線が位相シフトマスクを介したArFエキシマレーザ光であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 請求項4から7のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記現像液がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む水溶液であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 請求項4から8のいずれかに記載のパターン形成方法により、半導体基板上にレジストパターンを形成する工程、上記レジストパターンをもとに上記半導体基板をエッチング加工する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置等の製造プロセスにおける微細加工技術に用いられる感光性組成物およびそれを用いたマイクロソグラフィプロセス、およびこのマイクロソグラフィプロセスを含む半導体装置等の製造方法に関する。さらに詳しくは、現用の紫外光源である高圧水銀ランプやKrFエキシマレーザ等より短波長の線源であるArFエキシマレーザ光等の波長250nm以下の遠紫外光を用いた光リソグラフィプロセスに好適なネガ型の感放射線組成物およびパターン形成方法および半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体等の電子装置中にミクロンあるいはサブミクロン単位の微細パターンを作り込むフォトリソグラフィ技術は、量産微細加工技術の中核を担ってきた。最近の半導体装置の高集積化、高密度化の要求は、微細加工技術に多くの進歩をもたらした。特に最小加工寸法が露光波長に迫るのに伴い、高圧水銀ランプのg線(436nm)、i線(365nm)からKrFエキシマレーザ(248nm)と、より短波長の光源を用いたフォトリソグラフィ技術が開発されてきた。これら露光波長の変更に応じて、フォトレジストもそれぞれの波長に対応した材料が開発されてきた。

【0003】 従来、これらの波長に適したフォトレジストでは、各々感光剤あるいは感光機構は異なるが、いずれもフェノール性水酸基を有する樹脂あるいは高分子材料の水溶性アルカリ可溶性を利用した水性アルカリ現像が工業的に利用されてきた。これら樹脂あるいは高分子材料は必然的に芳香環を多く含み、これはレジストパターン形成後のドライエッチング工程でのエッチング耐性を高める化学構造要素でもあった。

【0004】 近年、最小加工寸法が0.25ミクロンよりさらに小さい領域の加工にむけて、ArFエキシマレ

ーザ(193nm)を光源に用いたフォトリソグラフィへの期待が大きくなっている。しかし、この波長は芳香環による吸収極大にあたり、従来工業的に利用されてきた芳香環構造を主成分とするフォトレジスト材料では、露光潜像を形成できる範囲がフォトレジスト膜のごく表面に限定され、水性アルカリ現像により微細なレジストパターンを形成するのが困難であった。

【0005】上記ArFエキシマレーザの波長193nmで透過率の高いレジスト用高分子材料としては、PMM A(ポリメタクリル酸メチル)などが知られているが、これは工業的に有利な水性アルカリ現像を適用できない。また、ドライエッチング耐性や感度においても実用性からはるかに離れている。

【0006】これに対して、この波長領域で透過率が高く、かつドライエッチング耐性も高い種々のレジスト材料が提案されている。ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外光領域において透明で、かつドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できる化学構造として、芳香環に代えてアダマンタン骨格の利用が特開平4-39665、特開平5-265212に、同様にノルボルナン骨格の利用が特開平5-80515、特開平5-257284に開示されている。

【0007】また、これらの構造に加えてトリシクロデカニル基等、脂環族構造一般が有効であることは特開平7-28237、特開平8-259626に開示されている。また、特開平8-82925にはメンチル基等のテルペノイド骨格を有する化合物が波長193nmを含む遠紫外光領域で透明で、ドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できると述べられている。

【0008】特開平8-15865には同様の目的で、必ずしもドライエッチング耐性の高くない高分子マトリックスを用いた組成物に、置換アンドロスタン化合物を混合することでドライエッチング耐性を高めうることが示されている。

【0009】ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外光領域で透明な化学構造を持った高分子で、水性アルカリ現像を可能にしたレジスト材料に関しては、特開平4-39665、特開平4-184345、特開平4-226461、特開平5-80515等で開示されているように、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造を利用することが試みられている。これらでは、水性アルカリ現像で現像液に溶解する部分の水性アルカリ可溶性を、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造によっている。

【0010】また、特開平8-259626には、メタクリル酸エステル側鎖に導入された脂環族構造にカルボン酸基を付与した高分子化合物が開示されている。これらは、いずれもアクリル酸またはメタクリル酸エステル等のビニル重合性ポリマの側鎖部にあるカルボン酸構造を利用して水性アルカリ現像を可能としている。

【0011】しかし、従来アルカリ可溶性基として用いられてきたフェノール構造では、 $pK_a=10.0$ (フェノール)であるのに対し、これらのカルボン酸構造では、 $pK_a=4.8$ (酢酸)と値が低く、酸性度が高い。したがって、それらをベース樹脂のアルカリ可溶性基として用いる場合、一般に同じモル分率では、カルボン酸構造を有する樹脂の方が水性アルカリ中での溶解速度が大きく、またフェノール構造を有する樹脂が溶けない低濃度のアルカリ現像液中でも、カルボン酸構造を有する樹脂は溶解する。

【0012】上記のようなカルボン酸を有する樹脂を用いた場合、特開昭62-164045に見られるような架橋剤を用いると、架橋した部分に酸性度が高いカルボン酸が残存するために、そこにアルカリ現像液が浸潤し、膨潤して解像性能が劣化するという問題があった。また、特開平4-165359に見られるように露光で発生した酸によって溶解阻害作用のある化合物が形成されるものを用いると、カルボン酸を有する樹脂では溶解のコントラストがつかず、ネガ型レジストにならないという問題があった。

【0013】これに対してカルボン酸構造を有する樹脂を用いて、非膨潤でネガ型のパターン形成をする方法としては、特開平11-109627に見られる $\gamma$ -または $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造が、酸触媒反応により $\gamma$ -ラクトンまたは $\delta$ -ラクトン構造に変わることを利用したものが知られている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】発明の第1の目的は、ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外光領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ちながら、水性アルカリ現像液で微細パターンが膨潤することなく現像できる解像性能の優れた感放射線組成物を提供することにある。第2の目的は、そのような感放射線組成物を用いたネガ型のパターン形成方法を提供することである。第3の目的は、そのようなパターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することである。

【0015】

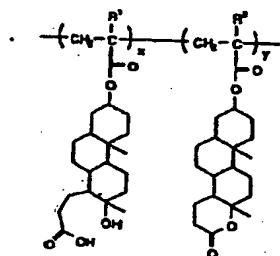
【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明の感放射線組成物は、少なくとも化学式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有するようにしたものである。

【0016】

【化3】

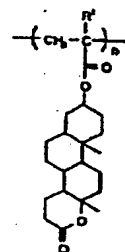
5

化学式(1)



化学式(3)

6



【0017】ここで、上記化学式(1)において、

$R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基であり、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ $x+y=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ を満たす任意の数であり、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000とする。

【0018】上記化学式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体は、高いドライエッチング耐性が得られることが知られている脂環族構造を側鎖に有しており、かつ2個以上共役した不飽和結合を有していないことから、193nmを含む遠紫外領域で透明である。すなわち、本発明の感放射線組成物は高いドライエッチ耐性と193nmを含む遠紫外領域での透明性を兼ね備えている。

【0019】また、上記化学式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体の有する $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造は、カルボン酸のエステル化の相手となるアルコールが分子内のカルボン酸の $\delta$ 位に存在することから、酸触媒反応によるエステル化が通常よりも容易に起こり易い。また、カルボン酸と水酸基が同一の環構造に含まれることから、両者は立体的に近づきやすく、エステル化が容易に起こり易い。そのため、高感度でパタン形成ができる。この反応は分子内のエステル化であるので、分子間の架橋等も起きず、単純にカルボン酸の量が露光部と未露光部で変化する。また生成したエステルは、通常用いられているテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液では加水分解されず、現像中も安定である。そのため、溶解速度が大きく変化し、膨潤が避けられ、良好な微細パタンを形成できる。

【0020】なお、酸触媒反応を起こすための酸は、活性放射線の照射により酸を発生する酸発生剤を用いることにより実現される。

【0021】また、上記化学式(1) ( $R^1$ は水素原子またはメチル基)で示される繰り返し単位を有する重合体は、化学式(3)で示される繰り返し単位を有する重合体の $\delta$ -ラクトン環構造の一部、または全てを加水分解反応により、 $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造とすることで得られる。

【0022】

【化4】

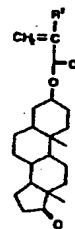
【0023】この加水分解反応における反応条件を選定することにより、重合体中の $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造と、 $\delta$ -ラクトン構造の割合を任意に制御することができる。その結果、現像液に対する溶解速度の制御およびレジストの高感度化が可能となる。なお、重合体中の $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造の割合は、その膜形成成分が用いる現像液に可溶になる割合以上であればよい。

【0024】上記化学式(3)で示される繰り返し単位を有する重合体は、化学式(4) ( $R^1$ は水素原子またはメチル基)で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルをラジカル重合し、さらに過酢酸でケトン構造を $\delta$ -ラクトン構造に酸化することによって容易に誘導可能である。

【0025】

【化5】

化学式(4)



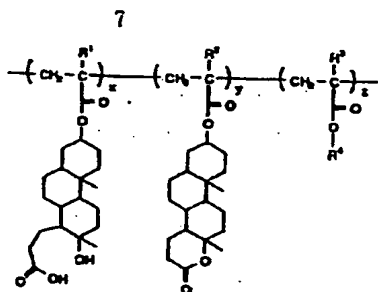
【0026】この時、上記アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとからなる共重合体を用いてもよい。共重合体中のアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの割合を任意に選定することで、現像液に対する溶解速度の制御が可能となる。上記アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルは、アクリル酸またはメタクリル酸を(エビ)アンドロステロンでエステル化することにより容易に得られる。

【0027】また、上記重合体が、化学式(2)で示されるような、つまり、化学式(1)で示される繰り返し単位に、さらに、共役した不飽和結合を持たない脂環基単位を組み合わせた重合体の特徴とする感放射線組成物も本発明において非常に有効である。

【0028】

【化6】

化学式(2)



【0029】ここで、上記化学式(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子またはメチル基、 $R^4$ は少なくとも共役した不飽和結合を持たない脂環族構造であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z < 1$ を満たす任意の数であり、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000とする。

【0030】上記化学式(2)において、 $R^4$ で示される共役した不飽和結合を持たない脂環基としては、シクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0]デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、 $\beta$ -コlestanoール基、コレステロール基等が挙げられるが、これらに

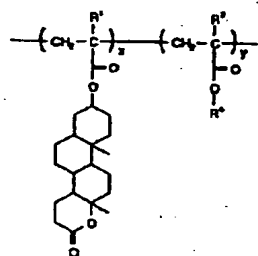
限定されるものではない。  
【0031】上記化学式(2)で示される繰り返し単位を有する重合体は、高いドライエッチ耐性と193nmを含む遠紫外領域での透明性を兼ね備えている。また、化学式(2)で示される繰り返し単位を有する重合体の有する $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造は、エステル化が容易に起こり易く、高感度でパタン形成ができる可能性がある。また、この反応は分子内のエステル化であるので、分子間の架橋等も起きず、膨潤が避けられ、微細パタンが形成できる。また生成したエステルは、通常用いられているテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液では加水分解されず、現像中も安定である。

【0032】この重合体は、化学式(5)で示される繰り返し単位を有する重合体の $\delta$ -ラクトン環構造の一部、または全てを加水分解反応により、 $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造とすることで得られる。

【0033】

【化7】

化学式(5)



【0034】ここで、化学式(5)において、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基、 $R^4$ は少なくとも共役した不飽和結合を持たない脂環族構造であり、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ $x+y=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ を満たす任意

の数である。

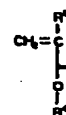
【0035】上記化学式(5)で示される繰り返し単位を有する重合体は、前記化学式(4)で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと化学式

(6)で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとを共重合し、さらに過酢酸で酸化することによって得られる。

【0036】

【化8】

化学式(6)



【0037】ここで、上記化学式(6)において、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $R^4$ は少なくとも共役した不飽和結合を持たない脂環族構造である。

【0038】共重合体の原料であるモノマーの仕込み割合、その他の重合条件を選定することで、容易に化学式(5)で示される繰り返し単位を有する重合体中の $\delta$ -ラクトン構造と脂環基構造の割合を任意に制御できる。さらに、加水分解反応における反応条件を選定することにより、化学式(2)で示される繰り返し単位を有する重合体中の $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造、 $\delta$ -ラクトン構造および脂環基構造の割合を任意に制御することが可能である。その結果、現像液に対する溶解速度の制御およびレジストの高感度化が可能となり、同時に、かさ高く疎水的な脂環基構造の導入により、現像液の浸潤による膨潤の抑制、酸の拡散制御もできる。なお、重合体中の $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造の割合は、その膜形成成分が用いる現像液に可溶になる割合以上であればよい。

【0039】また、本発明の感放射線組成物中の重合体の重量平均分子量は1,000~500,000が好ましく、より好ましくは1,000~30,000である。また、上記重合体に対して、酸発生剤は、0.1重量部から50重量部用いるのが望ましく、0.5重量部から20重量部用いることがより望ましい。

【0040】上記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジメチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジメチル-4-ヒドロキシナフチルトリフレート等のオニウム塩、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフチルイミド、N-メタンスルホニルオキシナフチルイミド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシシクシイミド、N-パーフルオロオクタンスルホニルオキシシクシイミド等のスルホニルオキシイミド、さらには、スルホン酸エステル等が挙げられるが、活性放射線、例えばArFエキシマレーザ等の照射により酸を発

生するものであればよく、これらに限定されるものではない。また、これらの酸発生剤は、2種類以上を同時に用いてもよい。

【0041】また、本発明の感放射線組成物には、解像性向上やプロセス安定性および保存安定性向上のための、2-ベンジルピリジン、トリベンチルアミン、トリエタノールアミンなどの塩基性化合物や、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラベンチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルホスホニウム等の塩を添加してもよい。これら塩基性化合物や塩は、用いる酸発生剤100重量部に対して、0.01重量部から100重量部を添加することが望ましい。

【0042】また本発明の感光性組成物には、形成したパタンの耐熱性を高めるために、架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン、1,3,4,6-テトラキス(メトキシメチル)グルコリル、1,4-ジオキサン-2,3-ジオールなどを含有させることができる。これらの架橋剤は、感光性組成物の膜形成成分100重量部に対して、0.1重量部から50重量部用いるのが望ましい。

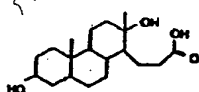
【0043】また、本発明の感光性組成物には、現像液に対する溶解性の制御、解像性向上のために、カルボン酸を有する低分子化合物として、コール酸、アビエチン酸、(エビ)アンドロステロンから誘導可能な化学式

(7)で示される化合物、または上記化合物が複数個結合したオリゴマー等を含有させることができる。これらの低分子化合物は、感光性組成物の膜形成成分100重量部に対して、1重量部から、50重量部用いるのが望ましい。

【0044】

【化9】

化学式(7)



【0045】なお本発明の感光性組成物は、溶液として基板に回転塗布して用いられる。この際用いる溶媒としては、上記の構成成分が十分に溶解し、かつ回転塗布で均一な塗布膜が形成可能な溶媒であれば、いかなる溶媒でもよい。また単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。

【0046】上記第2の目的を達成するために、本発明のパタン形成方法は、上記記載のいずれかの感放射線組成物からなる塗膜を、所定の基板上に形成する工程と、その塗膜に所定のパタンの活性化学線を照射する工程、活性放射線の照射後に基板を加熱する工程、基板の加熱後に塗膜をアルカリ水溶液にさらして活性放射線の未照射部を除去する工程を含むものである。

【0047】本発明で用いる活性放射線は、250nm以

下の遠紫外光、ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光が挙げられる。なお電子線、EUV、エックス線等も用いることができる。本発明で所定のパタンの活性放射線を照射する際は、通常ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光をマスクやレチクルを介して所定のパタン状にする。この際、変形照明法や位相シフトマスクに代表される超解像技術を用いた場合に、より高解像性のパタンが得られるので望ましい。

【0048】本発明で用いるアルカリ現像液は、炭素数1から5のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることが望ましい。

【0049】上記第3の目的を達成するための本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に上記記載のいずれかのパタン形成方法によりレジストパタンを形成し、それをもとに、基板をエッチング加工する工程か、もしくは基板にイオンを打ち込む工程を含むようにしたものである。

【0050】本発明の半導体の製造方法で用いられるエッチング加工法としては、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング等のドライエッチング法や、ウェットエッチング法が挙げられる。

【0051】本発明の半導体装置の製造方法において加工される基板としては、単結晶シリコンなどの表面にCVD法や熱酸化法で形成された二酸化珪素膜、塗布性ガラス膜などの酸化膜、あるいは窒化珪素膜等の窒化膜が挙げられる。またアルミニウムやその合金、タングステンなどの各種金属膜、多結晶シリコン等が挙げられる。

【0052】本発明の半導体装置の製造方法において作られる素子、特にメモリ素子は、微細なパタン形成が可能であることから、その集積度を上げることができる。したがって、素子を小さく作ることができるため、1枚のウエハから取れる素子の数が増えて、歩留まりが向上する。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。まず実施例に先立ち、本発明で用いた材料の合成例を示す。

【0054】(合成例1)モノマー(1a)の合成  
アンドロステロン5.0gとピリジン1.5gをテトラヒドロフラン(THF)200mlに溶解し、これにアクリル酸クロリド1.6gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、さらに室温で数時間攪拌し、沈殿したトリエチルアミン塩酸塩を濾別した。この濾液に酢酸エチル150mlを加え、水100mlで4回水洗した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下におくことで溶媒を取り除くと、残分が結晶化した。これをエタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒から再結晶を行い、化学式(8)で示す白

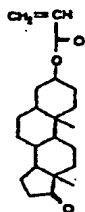


色の化合物モノマー (1 a) を得た。

【0055】

【化10】

化学式(8)

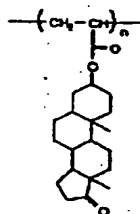


【0056】(合成例2) 重合体 (2 c-1) の合成  
合成例1で得たモノマー (1 a) 4.0 gをTHF 40 mlに溶解し、反応開始剤として2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 0.19 gを加え、70℃で加熱還流して、6時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン 500 mlに溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ、これを乾燥して化学式 (9) で示す重合体 (2 a) を得た。

【0057】

【化11】

化学式(9)



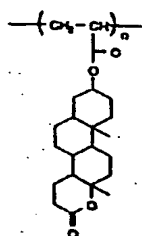
【0058】ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、テトラヒドロフラン中でこのポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が2,800、数平均分子量が2,300であった。

【0059】上記のように合成したポリマー (2 a) 3.0 gをテトラヒドロフラン 100 mlに溶解し、そこに酢酸 100 mlと過酸化水素水 50 mlを加え、50℃で数時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧留去して減らし、500 mlの水の中に注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、化学式 (10) で与えられるδ-ラクトン構造を有する重合体 (2 b) を得た。

【0060】

【化12】

化学式(10)



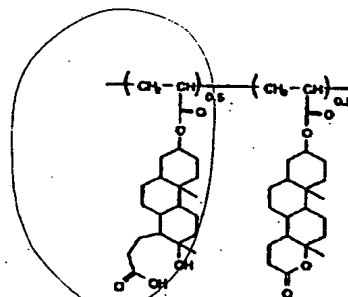
【0061】上記のように合成したポリマー (2 b)

2.5 gをテトラヒドロフラン 100 mlに溶解し、0.5 N水酸化ナトリウム水溶液 150 mlを加え、2時間攪拌した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約 150 mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を100 mlの水で2回洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。その後溶媒を減圧留去して減らし、n-ヘキサン 300 mlへ注いでポリマーを析出させ、これを乾燥して白色粉末状のポリマー (2 c-1) を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法によって、化学式 (11) の構造が主であることがわかった。

【0062】

【化13】

化学式(11)



【0063】得られたポリマー (2 c-1) 100 重量部を1-メトキシ-2-プロパノール 1000 重量部に溶解し、孔径0.2 μmのフィルタで濾過した。それをシリコン基板上に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。

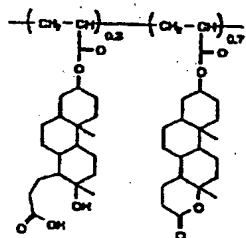
【0064】上記塗布膜 (300 nm) をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (濃度0.113 重量%) に浸したところ、干渉色に変化しながら5秒間で溶解、残膜が0になった。また、上記溶液をフッ化リチウム基板上に塗布した膜の吸収スペクトルを、真空紫外分光装置 (ARC社製) で測定したところ、膜厚1.0 μmで波長193 nmの遠紫外光に対する吸光度が0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0065】(合成例3) 重合体 (2 c-2) の合成  
合成例2で合成したδ-ラクトン構造を有する重合体 (2 b) 2.5 gをテトラヒドロフラン 100 mlに溶解し、合成例2での加水分解反応より穏やかな反応条件 (水酸化ナトリウム水溶液濃度を0.2 Nとし、攪拌時間を15分間とした) で加水分解反応を行った。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約 150 mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を100 mlの水で2回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して減らし、n-ヘキサン 300 mlへ注ぎ、ポリマーを析出させ、これを乾燥して白色粉末状のポリマー (2 c-2) を得た。得られたポリマーは、種々の分析法によって、重合体 (2 c-1) より重合体中のδ-ヒドロキシカルボン酸構造の割合が少なく、化学式 (12) の構造が主であることがわかった。

【0066】

【化14】

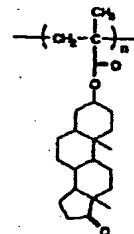
化学式(12)



【0072】

【化16】

化学式(14)



【0067】得られたポリマー(2c-2)100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフィルタで濾過した。それをシリコン基板に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。

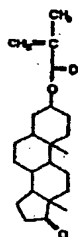
【0068】シリコン基板に塗布した膜(300nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.113重量%)に浸したところ、干渉色に変化しながら、15秒間で溶け、残膜が0になった。また、上記溶液をフッ化リチウム基板に塗布した膜の吸収スペクトルを、真空紫外分光装置で測定したところ、膜厚1.0μmで波長193nmの遠紫外光に対する吸光度が、0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0069】(合成例4)モノマー(3a)の合成  
アンドロステロン5.0gとピリジン1.5gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、これにメタクリル酸クロリド1.7gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、さらに室温で数時間攪拌し、沈殿したトリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液に酢酸エチル150mlを加え、水100mlで4回水洗した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下におくことで溶媒を取り除くと、残分が結晶化した。これをエタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒から再結晶を行い、化学式(13)で示す白色の化合物(3a)を得た。

【0070】

【化15】

化学式(13)



【0071】(合成例5)重合体(4c)の合成  
合成例4で得たモノマー(3a)4.0gをTHF40mlに溶解し、反応開始剤として2,2'-アゾビス(イソプロピロニトリル)0.18gを加え、70℃で加熱還流して、6時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン500mlに溶液を注いでポリマーを析出させ、これを乾燥して化学式(14)で示す重合体(4a)を得た。

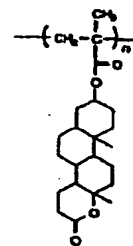
【0073】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中でこのポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が26,000、数平均分子量が20,000であった。

【0074】上記のように合成したポリマー(4a)を、合成例2と同様に、過酢酸による酸化を行い、化学式(15)で示すδ-ラクトン構造を有する重合体(4b)を得た。

【0075】

【化17】

化学式(15)

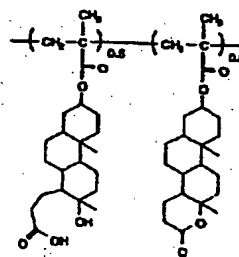


【0076】上記のように合成したポリマー(4b)を、合成例2と同様に、水酸化ナトリウム水溶液により加水分解を行い、δ-ヒドロキシカルボン酸を有する重合体(4c)を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から化学式(16)の構造が主であることがわかった。

【0077】

【化18】

化学式(16)



【0078】得られたポリマー(4c)100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフィルタで濾過した。それをシリコン基板に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。塗布膜(300nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.397重量%)に浸したところ、干渉色に変化しながら、5秒間で溶け、

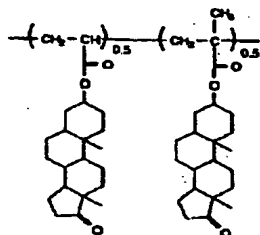
残膜が0になった。上記溶液をフッ化リチウム基板上に塗布し、塗布膜の吸収スペクトルを真空紫外分光装置で測定したところ、193nmの吸光度が、膜厚1.0μmで0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0079】(合成例6)共重合体(5c)の合成  
合成例1で得たモノマー(1a)3.0gと、合成例4で得たモノマー(3a)3.1gをTHF50mlに溶解し、反応開始剤として2,2'-アゾビス(イソブ  
ロニトリル)0.29gを加え、70℃で加熱還流し  
て、6時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン500  
mlへ溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ、これを乾燥し  
て化学式(17)で示す共重合体(5a)を得た。

【0080】

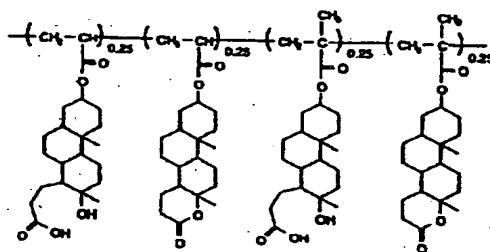
【化19】

化学式(17)



【0081】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリ  
スチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量

化学式(19)



【0086】得られたポリマー(5c)100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフィルタで濾過した。それをシリコン基板上に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。塗布膜(300nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.113重量%)に浸したところ、干渉色に変化しながら15秒間で溶け、残膜が0になった。上記溶液をフッ化リチウム基板上に塗布した膜の吸収スペクトルを真空紫外分光装置で測定したところ、193nmの吸光度が膜厚1.0μmで0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0087】(合成例7)モノマー(6a)の合成  
β-コレスタノール5.0g、ピリジン1.2gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、これにアクリル酸クロリド1.3gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、さらに室温で数時間攪拌し、沈殿したトリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。この濾液に酢酸エチル150mlを加え、水100

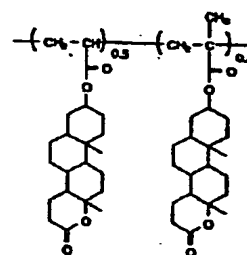
が4,900、数平均分子量が3,800であった。

【0082】上記のように合成したポリマー(5a)を、合成例2と同様に、過酢酸による酸化を行い、化学式(18)で示すδ-ラクトン構造を有する重合体(5b)を得た。

【0083】

【化20】

化学式(18)



【0084】上記のように合成したポリマー(5b)を、合成例2と同様に、水酸化ナトリウム水溶液により加水分解を行い、δ-ヒドロキシカルボン酸を有する重合体(5c)を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から化学式(19)の構造が主であることがわかった。

【0085】

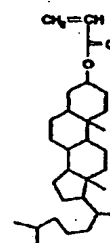
【化21】

mlで4回水洗し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、減圧下で溶媒を取り除くと、残分は結晶化した。これをエタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒から再結晶を行い、化学式(20)で示す白色の化合物(6a)を得た。

【0088】

【化22】

化学式(20)



【0089】(合成例8)共重合体(7c)の合成

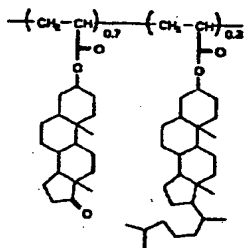
17

合成例1で得たモノマー(1a) 3.0gと、合成例7で得たモノマー(6a) 1.7gをTHF 50mlに溶解し、反応開始剤として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.2gを加え、70℃で加熱還流して、6時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン 500mlへ溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ乾燥して、化学式(21)の共重合体(7a)を得た。

【0090】

【化23】

化学式(21)



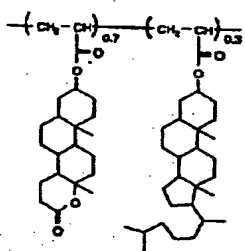
【0091】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が3,000、数平均分子量2,500であった。

【0092】上記のように合成したポリマー(7a)を、合成例2と同様に、過酢酸による酸化を行い、化学式(22)で示すδ-ラクトン構造を有する重合体(7b)を得た。

【0093】

【化24】

化学式(22)



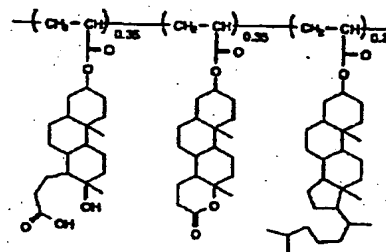
【0094】上記のように合成したポリマー(7b)を、合成例2と同様に、水酸化ナトリウム水溶液により加水分解を行い、δ-ヒドロキシカルボン酸を有する重合体(7c)を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から化学式(23)で示す構造が主であることがわかった。

【0095】

【化25】

18

化学式(23)



【0096】得られたポリマー(7c) 100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール 1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフィルタで濾過した。それをシリコン基板上に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。塗布膜(300nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.113重量%)に浸したところ、干渉色に変化しながら15秒間で溶け、残膜が0になった。また、フッ化リチウム基板上に上記溶液を塗布した膜の吸収スペクトルは、真空紫外分光装置で測定した結果、波長193nmでの吸光度が膜厚1.0μmで0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0097】(合成例9) δ-ヒドロキシカルボン酸を有する低分子化合物(8a)の合成  
アンドロステロン 5.00gを酢酸 100mlに溶解し、そこに過酸化水素水 50mlを加え、50℃で数時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧留去して減らし、0.1N水酸化ナトリウム水溶液 50mlとテトラヒドロフラン 5mlを加え、4時間加熱還流した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約150mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を100mlの水で2回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して白色の化合物(8a)を4g得た。得られた化合物の構造は、種々の分析法から前記化学式(7)に示した構造であることがわかった。

【0098】次に、上記合成した化合物を用いた実施例を用いて、本発明をさらに詳しく述べる。

【0099】(実施例1) 合成例2で合成した重合体(2c-1) 100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレート 1重量部、2-ベンジルピリジン 0.01重量部を1-メトキシ-2-プロパノール 1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0100】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、100℃で2分間ベークして、膜厚0.3μmのレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、波長193nmでの透過率は70%であった。

【0101】ArFエキシマレーザステッパーを用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介してこのレジ

スト膜の露光をおこない、100℃で2分間の露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は7秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の14秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。

【0102】その結果、10mJ/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.12μmラインアンドスペースボタンが得られた。この際、ボタンの膨潤は見られなかった。なお、得られたボタンのついた基板を、テトラヒドロフランに浸漬したところ、ボタンは瞬時に溶解し、架橋が起きていないことがわかった。

【0103】また、加速電圧50kVの電子線描画装置を用いて、このレジストにラインアンドスペースボタンの露光を行った。露光後ベーク、現像はArFエキシマレーザ露光と同じ条件を用いたところ、露光量7μC/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.12μmラインアンドスペースボタンが得られた。この際、ボタンの膨潤は見られなかった。

【0104】また、このレジスト溶液は、室温(23℃)で7日間保存しても感度、解像度に変化が無く、保存安定性がよいことがわかった。

【0105】上記のレジスト膜について、CHF<sub>3</sub>ガスを用いて平行平板型の反応性イオンエッチング装置により、エッチングを行った。条件は、CHF<sub>3</sub>流量35sccm、ガス圧10mTorr、RFバイアスパワー150Wを用いた。その結果、このレジストのエッチレートは、市販のノボラック樹脂を1.0とした場合に、1.2であり、ドライエッチング耐性が高いことがわかった。

【0106】(実施例2) 実施例1で用いた重合体(2c-1)の代わりに、合成例3で合成した重合体(2c-2)を100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナフレート1重量部、ヨウ化テトラメチルアンモニウム0.01重量部をシクロヘキサノン1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0107】実施例1と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、100℃で2分間ベークして、膜厚0.3μmのレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmでの透過率は、70%であった。

【0108】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は18秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の36秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。その結果、5mJ/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.12μmライン

アンドスペースボタンが得られた。この際、ボタンの膨潤は見られなかった。

【0109】さらに上記のレジスト膜について、実施例1の条件でエッチングを行った。その結果、このレジストのエッチングレートは、市販のノボラック樹脂の塗膜のエッチングレートを1.0としたときに、1.20であり、ドライエッチング耐性が高いことがわかった。

【0110】(実施例3) 実施例1で用いた重合体(2c-1)の代わりに、合成例5で合成した重合体(4c)を100重量部、酸発生剤N-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフチルイミド1重量部、1,3,4,6-テトラキス(メトキシメチル)グルコルウリル10重量部をジアセトンアルコール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0111】実施例1と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、100℃で2分間ベークして、膜厚0.3μmのレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmの透過率は74%であった。

【0112】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.397重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は7秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の14秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。その結果、10mJ/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.12μmラインアンドスペースボタンが得られた。この際、ボタンの膨潤は見られなかった。

【0113】(実施例4) 実施例1で用いた重合体(2c-1)の代わりに、合成例6で合成した重合体(5c)を100重量部、酸発生剤ジメチルフェニルスルホニウムトリフェレート3重量部、合成例9で合成した化合物(8a)10重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0114】実施例1と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、100℃で2分間ベークして、膜厚0.3μmのレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmの透過率は73%であった。

【0115】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は18秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の3

6秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。その結果  $10\text{mJ}/\text{cm}^2$  でネガ型の  $0.12\mu\text{m}$  ラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0116】（実施例5）実施例1で用いた重合体（2c-1）の代わりに、合成例8で合成した重合体（7c）を100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリプレート3重量部、2-ベンジルピリジン0.01重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径  $0.2\mu\text{m}$  のフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0117】実施例1と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で2分間ベークして膜厚  $0.3\mu\text{m}$  のレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、 $193\text{nm}$  の透過率は70%であった。

【0118】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後  $100^\circ\text{C}$  で2分間露光後ベークを行った。 $23^\circ\text{C}$  のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（0.113重量%）にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は17秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の34秒間行い、続いて30秒間純水でリンスした。その結果、 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$  で、ネガ型の  $0.12\mu\text{m}$  ラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0119】さらに上記のレジスト膜について、 $\text{CHF}_3$  ガスを用いて平行平板型の反応性イオンエッチング装置により、エッチングを行った。条件は、 $\text{CHF}_3$  流量  $35\text{sccm}$ 、ガス圧  $10\text{mTorr}$ 、RFバイアスパワー  $150\text{W}$  を用いた。その結果、このレジストのエッチレートは、市販のノボラック樹脂を1.0とした場合に、1.15であり、ドライエッチング耐性が高いことがわかった。

【0120】（実施例6）図1に公知のMOS（金属-酸化物-半導体）型トランジスタの断面図を示す。図において11は基板、12はフィールド酸化膜、13はソースコンタクト、14はドレインコンタクト、15は多結晶シリコン、16はソース電極、17はドレイン電極、18はゲート電極、19は保護膜である。同トランジスタは、ゲート電極18に印加する電圧により、ソース電極16およびドレイン電極17間に流れるドレイン電流を制御する構造となっている。

【0121】このような構造を作る工程は十数工程からなるが、それらを大きく分けると、フィールド酸化膜形成までの工程と、ゲート形成までの工程と、最終工程の3つにグループ分けすることができる。ここで、はじめのフィールド酸化膜形成までの工程（図2）には、窒化シリコン膜上でレジストパターンを形成する工程が含まれ

る。このフィールド酸化膜形成を以下の実施例の様にして行った。

【0122】公知の方法により、図2（a）の様にp型シリコンウェハ21上に  $50\text{nm}$  の酸化膜22を形成し、その上にプラズマCVDにより  $200\text{nm}$  の窒化シリコン膜23を形成し、基板とする。

【0123】この基板に実施例1に示した材料、方法により  $0.50\mu\text{m}$  ラインのレジストパターン24の形成を行う（図2（b））。このレジストパターン24をマスクとして、公知の方法で窒化シリコン膜23をエッチングした後（図2（c））、このレジスト24を再びマスクにして、チャンネルストッパのためのホウ素のイオン打ち込みを行う。レジスト24を剥離後（図2（d））、窒化シリコン膜23をマスクとする選択酸化により、素子分離領域に  $1.2\mu\text{m}$  のフィールド酸化膜25を形成する（図2（e））。

【0124】この後、公知の方法に従ってゲート形成工程と、最終工程を行った。窒化シリコン膜23をエッチング後、ゲートを酸化し、多結晶シリコン26の成長を行う（図2（f））。この基板に、実施例1に示したパターン形成方法を用いて、 $0.15\mu\text{m}$  ラインのレジストパターン27の形成を行う（図2（g））。このレジストパターン27をマスクとして、公知の方法で多結晶シリコン26のエッチングを行い、ゲート28を形成する（図2（h））。

【0125】以下の工程は図示を省略するが、ソース、ドレインの薄い酸化膜をエッチングし、ついで多結晶シリコンゲートとソース、ドレインにヒ素を拡散し、多結晶シリコンゲートとソース、ドレイン領域に酸化膜を形成する。ゲート、ソース、ドレインへのアルミニウム配線のためのコンタクトを開口し、アルミニウム蒸着とパタニングを行い、さらに保護膜を形成し、ボンディングのためのパッドを開口する。このようにして図1のようなMOS型トランジスタが形成される。

【0126】ここではMOS型トランジスタについて、特にフィールド酸化膜の形成方法を記述したが、本発明はこれに限らないのは言うまでもなく、他の半導体素子の製造方法、工程に適用できる。

【0127】（実施例7）本発明の実施例1から5に示したパターン形成方法を使って半導体メモリ素子を作製した。図3は素子製造の主な工程を示す断面図である。図3（a）に示すように、P型のSi半導体31を基板に用い、その表面に公知の素子分離技術を用いて素子分離領域32を形成する。次に、例えば厚さ  $150\text{nm}$  の多結晶Siと厚さ  $200\text{nm}$  の  $\text{SiO}_2$  を積層した構造のワード線33を形成し、さらに化学気相成長法を用いて例えば  $150\text{nm}$  の  $\text{SiO}_2$  を被着し、異方的に加工してワード線の側壁に  $\text{SiO}_2$  のサイドスペーサ34を形成する。次に通常の方法でn拡散層35を形成する。

【0128】次に図3（b）に示すように、通常の工程

を経て多結晶Siまたは高融点金属シリサイドあるいはこれらの積層膜からなるデータ線36を形成する。次に図3(c)に示すように、通常の工程を経て多結晶Siからなる蓄積電極38を形成する。その後、 $Ta_2O_5$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、BST、PZT、強誘電体、あるいはこれらの複合膜などを被着し、キャパシタ用絶縁膜39を形成する。引き続き多結晶Si、高融点金属、高融点金属シリサイド、あるいはAl、Cu等の低抵抗な導体を被着しプレート電極40を形成する。次に図3(d)に示すように、通常の工程を経て配線41を形成する。次に通常の配線形成工程やパッシベーション工程を経てメモリ素子を作製した。

【0129】なお、ここでは、代表的な製造工程のみを説明したが、これ以外は通常の製造工程を用いた。また、各工程の順番が前後しても本発明は適用できる。上記素子製造工程におけるリソグラフィ工程ではほとんどの工程に本発明の実施例1から5に示したを適用したが、ネガ型レジストでパタン形成するのが不向きな工程やパタンの寸法が大きい工程には本発明は必ずしも適用する必要はない。例えばパッシベーション工程での導通孔形成工程や、イオン打ち込みマスク形成工程のパタン形成には本発明は適用しなかった。

【0130】次に、リソグラフィで形成したパタンについて説明する。図4は製造したメモリ素子のメモリ部の代表的なパタン配置を示す。42がワード線、43がデータ線、44がアクティブ領域、45が蓄積電極、46が電極取り出し孔のパタンである。この例においても、ここに示した46の電極取り出し孔形成以外のすべてに本発明の実施例1から3のパタン形成を用いた。ここに示したパタン形成以外でも最小設計ルールを用いている工程では本発明を用いた。

【0131】本発明を用いて作製した素子は、従来法を用いて作製した素子と比較するとパタン間の寸法を小さく

くできた、そのため同じ構造の素子が小さくでき、半導体素子を製造する際に1枚のウェハから製造できる個数が増えて、歩留まりが向上した。

#### 【0132】

【発明の効果】本発明によれば、ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外光領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ちながら、水性アルカリ現像液で微細パタンが膨潤することなく現像でき、解像性能の優れたネガ型の感放射線組成物、およびそれを用いたパタン形成方法、さらにはそれを用いた半導体装置の製造方法を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】MOS（金属-酸化物-半導体）型トランジスタの断面図。

【図2】本発明のパタン形成方法を用いたフィールド酸化膜およびシリコンゲートの形成工程を示す断面図。

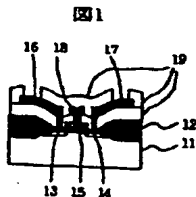
【図3】本発明のパタン形成方法を用いた半導体メモリ素子の製造工程を示す断面図。

【図4】メモリ素子を構成するメモリ部のパタン配置を示す平面図。

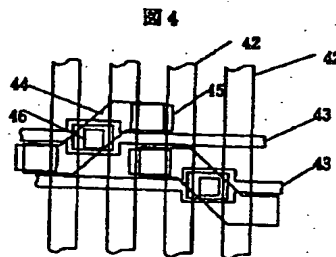
#### 【符号の説明】

11…基板、12…フィールド酸化膜、13…ソースコンタクト、14…ドレインコンタクト、15…多結晶シリコン、16…ソース電極、17…ドレイン電極、18…ゲート電極、19…保護膜、22…酸化膜、24…レジストパタン、25…フィールド酸化膜、26…多結晶シリコン膜、27…レジストパタン、28…多結晶シリコンゲート、31…P型Si半導体基板、32…素子分離領域、33…ワード線、34…サイドスペーサ、35…n拡散層、36…データ線、38…蓄積電極、39…キャパシタ用絶縁膜、40…プレート電極、41…配線、42…ワード線、43…データ線、44…アクティブ領域、46…電極取り出し孔。

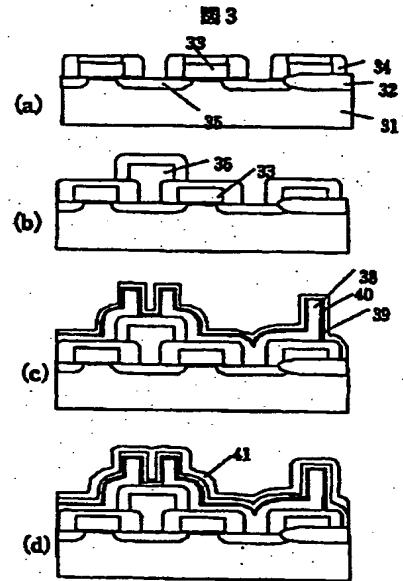
【図1】



【図4】



【例 3】



Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA09 AB16 AC04  
AD01 BE00 BE07 BF02 CB43  
CB45 FA12 FA17  
4J002 BG071 EV236 EV246 EV296  
FD200 FD206 GP03 HA05



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**